

19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

ISSN 0433-6461

(11)

1571 97

Int.Cl.³

3(51) C 10 G 45/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) WP C 10 G/ 2268 382

(22) 06.01.81

(44) 20.10.82

71) VEB PETROLCHEMISCHES KOMBINAT SCHWEDT, SCHWEDT;DD;
72) ANDRASCHAK, KARL-HEINZ;BECKER, KARL,DR. DIPL.-CHEM.;BERROUSCHOT, HANS-DIETER;
GEORGIUS, GISLINDE;DD;
HILDEBRAND, GUENTER,DR. DIPL.-CHEM.;JOACHIM, ROLF,DR. DIPL.-CHEM.;
JOHN, HEINO,DR. DIPL.-CHEM.;KIRMES, DIETER,DIPL.-ING.;DD;
PRAG, MANFRED,DR. DIPL.-CHEM.;STAAB, WOLFGANG,DIPL.-CHEM.;STOEVER, RUDOLF,DIPL.-ING.;
TRETNER, LOTHAR,DIPL.-ING.;DD;
ZANDER, REGLINDE,DIPL.-CHEM.;DD;
73) siehe (72)
74) HORST BOERNER, VEB HYDRIERWERK ZEITZ, 4900 ZEITZ 2

54) VERFAHREN ZUR HYDRAFFINATION VON DIESELKRAFTSTOFF

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroraffination von Diesalkraftstoffen, mit dem die Qualitaet der affinierten Kohlenwasserstoffe insbesondere durch Absenkung des Schwefelgehaltes erhoeht werden kann. Dies erfolgt durch hydrierende Behandlung von Diesalkraftstoff unter Mitteldruckbedingungen an Katalysatoren vom Typ Ni-Mo- oder Co-Mo-Al₂O₃, bei denen die Hydrierkomponenten in Form separater Partikel von jeweils einer Nickel- bzw. Cobalt- und Molybdaenverbindung vorliegen und die strukturelle Hydroxylgruppen enthalten und bei denen die Kontaktkoerper beim Aufheizen in Schwefelwasserstoff oder Schwefel enthaltenden Wasserstoffstrom auf Umgebungstemperaturen bis ca. 723 K um mindestens 5 Vol.-% schrumpfen.

Verfahren zur Hydroraffination von Dieselkraftstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Hydroraffination von Dieselkraftstoffen aus Erdöl, insbesondere zur Entschwefelung.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zur Hydroraffination leichter Erdölfraktionen einschließlich der Entschwefelung von Dieselkraftstoff ist eine Vielzahl von Verfahren bekannt, die vorzugsweise bei Drücken zwischen 1 und 17 MPa, Temperaturen von 520 bis 700 K, Kontaktbelastungen zwischen 2 und 16 V/Vh und Gas-Produktverhältnissen zwischen 25 und 250 m³i.N./m³ arbeiten. Zur Durchführung dieser Verfahren werden vorzugsweise Katalysatoren eingesetzt, die als Hydrierkomponenten ein Metall der VI. Nebengruppe des Periodensystems in insbesondere Molybdän einer Menge von 5 bis 25 Ma.-%, und ein Metall der Eisengruppe, beispielsweise Nickel oder Cobalt, in einer Menge von 1 bis 10 Ma.-%, auf einem Al₂O₃-Träger oder mit bis zu 5 Ma.-% SiO₂ stabilisierten Al₂O₃-Träger enthalten. Die Katalysatoren sind weiterhin dadurch charakterisiert, daß sie im Prozeß der Herstellung eine oder mehrere Temperaturbehandlungen bei vorzugsweise 723 K erhalten haben, wodurch eine Entwässerung erfolgt und die hydrieraktiven Komponenten in Form der Oxide vorliegen. Die Katalysatoren werden vor oder während der Inbetriebnahme in bekannter Weise geschwefelt. Derartige Katalysatoren entsprechen

Ziel der Erfindung

Es ist Ziel der Erfindung, die Nachteile des Standes der Technik zu beseitigen und ein Verfahren zur Hydroraffination von Dieselkraftstoff zu entwickeln, mit dem die Qualität der raffinierten Kohlenwasserstoffe erhöht und eine Absenkung der Arbeitstemperatur erreicht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Hydroraffination von Dieselkraftstoffen im Siedebereich zwischen 400 und 640 K unter Mitteldruckbedingungen in Gegenwart eines Katalysators vom Typ Ni-Mo- oder Co-Mo-Al₂O₃ zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren gelöst, bei dem die zu raffinierenden Dieselkraftstoffe bei Drücken von 2,0 bis 7,5 MPa, Temperaturen von 570 bis 675 K, Kontaktbelastungen von 2,5 bis 5 V/Vh und Gas-Produktverhältnissen von 100 bis 300 m³ i.N./m³ an Katalysatoren vom Typ Ni-Mo- oder Co-Mo-Al₂O₃ raffiniert werden, die in nicht calzinerter Form zum Einsatz kommen, die die Hydrierkomponenten in Form separater Partikel von jeweils einer Nickel- bzw. Cobalt- und einer Molybdänverbindung sowie strukturelle Hydroxylgruppen enthalten, wobei die Nickel- bzw. Cobaltanteile im Innern der Aluminiumteilchen und die Molybdänanteile auf der Oberfläche der Aluminiumteilchen angeordnet sind, und die beim Aufheizen im H₂S-haltigen Wasserstoffstrom mit Umgebungstemperaturen bis ca. 723 K durch den Verlust struktureller OH-Gruppen um mindestens 5 Vol.-% schrumpfen. Im Katalysator enthaltene Ammoniumverbindungen und gegebenenfalls Nitrate werden in einer komplexen Reaktion nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei Temperaturen im Bereich von 450 bis 570 K, vorzugsweise zu N₂, in geringer Menge zu NH₃, umgewandelt.

Nach einem weiteren Merkmal der Erfindung kann der eingesetzte Katalysator vor dem Aufheizen im Reaktor 1 bis 10 Ma.-% elementaren Schwefel enthalten. Die Aufheizung und Schrumpfung erfolgt in diesem Falle im H_2S -freien Wasserstoffstrom.

Ausführungsbeispiel

In einen Reaktor wird ein ungeglühter Katalysator der Zusammensetzung:

Ni	-	3,0	Ma.-%
MoO_3	-	12,0	Ma.-% bezogen auf den
Na_2O	-	0,03	Ma.-% Glührückstand bei 723 K
SiO_2	-	2,0	Ma.-%
Al_2O_3	add.	zu 100,0	Ma.-%

eingebaut, mit einem H_2S -haltigen (0,7 bis 1,8 Vol.-% H_2S) Kreislaufgas bei 4 MPa geschwefelt, wobei der Katalysator stufenweise bis 643 K aufgeheizt wird und dabei aus der oxidischen Form in die sulfidische Form unter Abgabe von Wasser und Aufnahme von ca. 5 Ma.-% S übergeht.

In einer komplexen Reaktion entstehen aus enthaltenen Stickstoffverbindungen, die hier als Nitrate und Ammoniumverbindungen vorliegen, vorzugsweise N_2 , in kleinen Mengen auch NH_3 . Diese Reaktion erfolgt vorwiegend im Temperaturbereich von 470 bis 570 K. Die Abgabe von N_2 ist bei etwa 550 bis 570 K in Abhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit und dem durchströmenden Medium abgeschlossen.

Die Volumenschrumpfung des Katalysators beträgt bei der Aufheizung im H_2S -haltigen H_2 -Strom bis 723 K 11 Vol.-%. Elektronenmikroskopische Messungen ergaben, daß der Zustand der Trennung von Nickel- und Molybdänverbindung im Katalysatorkorn nach Übergang in die Sulfide erhalten bleibt.

Mittels dieses aktivierten Kontaktes wird ein Dieselkraftstoff hydrierend raffiniert.

Eigenschaften des Dieselkraftstoffes:

Siedebereich in	K	503 - 633
Dichte bei 293 K in	g/cm ³	0,840
Viskosität bei 293 K in	mm ² /s	4,8
Schwefelgehalt in	Ma.-%	1,04
Basenzahl in	mg NH ₃ /l	33

Verfahrensbedingungen:

Katalysatormenge in	ml	300
Druck in	MPa	4
Belastung in	V/Vh	3,0
Temperatur in	K	611, 637
Gas-Produkt-Verhältnis	in m ³ i.N./m ³	200:1

Die Kennwerte des erhaltenen Raffinates sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Im Vergleich dazu werden bei einer hydrierenden Raffination des gleichen Dieselkraftstoffes mit üblichen Katalysatoren des gleichen Typs, die vor dem Einbau in den Reaktor fünf Stunden bei 773 K an der Luft in einen Muffelofen thermisch vorbehandelt und im Reaktor wie oben beschrieben geschwefelt werden, unter gleichen Verfahrensbedingungen Raffinate erhalten, deren Kennwerte ebenfalls in der nachstehenden Tabelle aufgeführt sind.

		erfindungsge- mäßer Katalysator	Vergleichs- katalysator
Hydriertemperatur in	K	611	611
Dichte bei 293 K in	g/cm ³	0,828	0,831
Viskosität bei 293 K in mm ² /s		4,3	4,5
S in	Ma.-%	0,26	0,41
Basenzahl in	mg NH ₃ /l	15	24
Jodzahl in	g/100 g	3,2	5,2
Schwefelgehalt in			3,8

Es zeigt sich, daß unter gleichen Verfahrensbedingungen und unter Verwendung des erfindungsgemäß vorgeschlagenen Katalysators eine deutliche Verbesserung der Hydrierproduktwerte feststellbar ist.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Hydroraffination von Dieselkraftstoff durch hydrierende Behandlung unter Mitteldruckbedingungen an einem Katalysator vom Typ Ni-Mo- oder Co-Mo-Al₂O₃, d a - durch g e k e n n z e i c h n e t , daß die Kohlen- wasserstoff-Fraktionen an Katalysatoren raffiniert werden, bei denen die Hydfierkomponenten in Form separater Par- tikel von jeweils einer Nickel- bzw. Cobalt- und Molybdän- verbindung vorliegen und die strukturelle Hydroxylgruppen enthalten und bei denen die Kontaktkörper beim Aufheizen in Schwefelwasserstoff oder Schwefel enthaltenden Wasser- stoffstrom auf Umgebungstemperaturen bis ca. 723 K um mindestens 5 Vol.-% schrumpfen.
2. Verfahren nach Punkt 1, g e k e n n z e i c h n e t d a - durch , daß der Katalysator vor dem Aufheizen im Reak- tor 1 bis 10 Ma.-% elementaren Schwefel enthält.